

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-71406

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

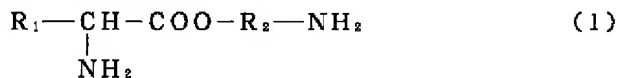
(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/16				
B 4 1 M 5/165				
5/28				
		9342-4D	B 0 1 J 13/ 02	D
			B 4 1 M 5/ 12	1 1 2
			審査請求 未請求 請求項の数 3	〇 L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-214463	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成6年(1994)9月8日	(72)発明者	▲来▼田 丈太郎 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	小林 由紀 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	吉川 和良 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マイクロカプセルおよびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 多価イソシアネートと、一般式(1)で表される天然アミノ酸アミノアルキルエステルとの反応で得られる樹脂を壁材として用いたマイクロカプセルおよび、その製造方法。



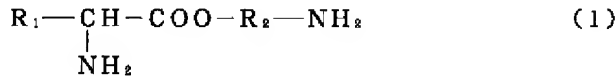
【効果】 マイクロカプセル製造時に刺激臭の発生がなく、しかも、得られるマイクロカプセルは耐溶剤性、耐熱性に優れている。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多価イソシアネートと一般式(1)(化1)で表される天然アミノ酸アミノアルキルエステルとの反応で得られる樹脂を壁材として用いたマイクロカプセル。

## 【化1】



(R<sub>1</sub> は天然アミノ酸側鎖を表し、R<sub>2</sub> は炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキレン基を表す)

【請求項2】 天然アミノ酸が、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミン、リジン、アルギニン、システイン、メチオニン、フェニルアラニン、チロシン、トリプトファン、ヒスチジン、プロリンである請求項1記載のマイクロカプセル。

【請求項3】 多価イソシアネートを含む疎水性芯物質を水相中で乳化させた後、一般式(1)で表される天然アミノ酸アミノアルキルエステルを添加し、液滴界面で合成樹脂皮膜を形成させる請求項1記載のマイクロカプセルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、種々の分野で有用なマイクロカプセル、およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、耐溶剤性、耐熱性に優れたマイクロカプセル、およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 マイクロカプセルは、感圧記録材料や感熱記録材料等の記録材料、医薬品、農薬、接着剤、食品、防錆剤、液晶、示温材料等の多岐にわたる分野で検討され、種々のものが実用化あるいは実用化試験に至っている。とりわけ、疎水性物質のマイクロカプセル化については、既に数多くの技術が提案され、それらの中で、ゼラチンを用いたコアセルベーション法(相分離法)、界面重合法、in-situ 重合法等が知られている。初期のカプセルでは、ゼラチンによるコアセルベーション法カプセルが多く用いられたが、低濃度のカプセルしか得られない、原料として天然物のゼラチンを使用するために保存上の制約がある等のことから、現在では、合成樹脂カプセルに変わりつつある。合成樹脂カプセルの中でも、in-situ重合法カプセルは、性能面、原料、製造コストの点から、感圧記録紙用マイクロカプセルとして用いられている。しかし、反応中に発生するホルマリン、カプセル液中に残存するホルマリン等が問題視され、また、大粒子のカプセルを製造するのが難しい等の欠点がある。

【0003】 界面重合法カプセルは、大粒子のカプセル

2

が得られる、カプセル化が短時間でできる等の利点があるが、その反面、得られたカプセルをマイクロカプセルの主たる用途である感圧複写紙に用いた場合に、耐溶剤性、耐熱性が不十分である。耐溶剤性が劣ると、感圧記録紙がフレキソまたはオフセット方式により印刷された場合に、印刷に使用する溶剤によりマイクロカプセル中の芯物質が抽出される恐れがある。また、耐熱性が劣ると、マイクロカプセルを塗工、乾燥する際に、その乾燥熱により、感圧記録紙に用いられる疎水性液体の蒸気圧により臭気が発生する、感圧記録紙を高温度で保管したときに下用紙に汚染が起こる可能性がある等の欠点があり、これらを補うために種々の提案がなされている。

【0004】 例えば、特開昭52-130708号公報にはカルボジイミド変性したトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートと多価アミンとの反応系を用いる方法、特開昭53-70985号公報にはビウレット基を含有する脂肪族ジイソシアネートと多価アミンとの反応系を用いる方法、特開昭57-52238号公報にはオキサジアジントリオン変性した脂肪族ジイソシアネートと多価アミンを用いる方法、特開昭57-140638号公報にはポリメチレンポリフェニルイソシアネートと脂肪族ジイソシアネートの併用物と多価アミンの反応系を用いる方法、特開昭63-107741号公報にはジイソシアネートと1個のアミノ基を含むポリエーテルポリオールとの反応系を用いる方法、特開昭63-116736号公報のアルキルベンゼンジイソシアネートと多価アミンとの反応系を用いる方法、特開昭63-200830号公報には脂肪族ジイソシアネートと脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート環含有化合物の併用物と多価アミンとの反応系を用いる方法、ジイソシアネートとアミンのアルキレンオキサイド付加物との反応系を用いる方法、特開平4-63128号公報にはo-トリレンジイソシアネートと脂肪族ジイソシアネートおよびその変性体多価アミンとの反応系を用いる方法等が提案され、一部工業化されている。しかし、耐溶剤性、耐熱性については充分とはいえず、まだ改良の余地がある。また、多くの場合に用いられる、脂肪族系の多価アミンは、皮膚、眼、呼吸系に対する刺激性を有しており、カプセル製造時、マイクロカプセル液中に残存した時に安全性に問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐溶剤性、耐熱性に優れたマイクロカプセル、および、製造時に刺激臭の発生のないマイクロカプセルの製造方法を提供することにある。

## 【0006】

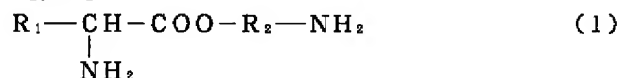
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、多価イソシアネートと一般式(1)(化2)で表される天然アミノ酸アミノアルキ

3

ルエステルとの反応で得られる樹脂を壁材として用いたマイクロカプセル、多価イソシアネートを含む疎水性芯物質を水相中で乳化させた後、一般式(1)で表される天然アミノ酸アミノアルキルエステルを添加し、液滴界面で合成樹脂皮膜を形成させるマイクロカプセルの製造方法に関するものである。

【0007】

【化2】



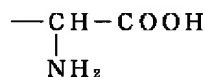
(R<sub>1</sub> は天然アミノ酸側鎖を表し、R<sub>2</sub> は炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキレン基を表す)

【0008】本発明のマイクロカプセルは、多価イソシアネートと一般式(1)で表される天然アミノ酸アミノアルキルエステルとの反応で得られる樹脂を壁材とするものである。

【0009】本発明に用いられる天然アミノ酸アミノアルキルエステルは、一般式(1)で表される化合物である。ここで、R<sub>1</sub> で表される天然アミノ酸側鎖とは、天然アミノ酸から下記式(化3)で表される基を除いた残基をいう。本発明で用いる天然アミノ酸は、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミン、リジン、アルギニン、システイン、メチオニン、フェニルアラニン、チロシン、トリプトファン、ヒスチジン、プロリンであり、食品添加物(栄養強化剤)、生化学製品(医薬品の安定剤)等として用いられるものである。

【0010】

【化3】



【0011】R<sub>2</sub> は炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、iso-プロピレン基、n-ブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基等の炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキレン基である。一般式(1)で表されるアミノ酸アミノアルキルエステルは、特開昭53-135931号等に記載の製造方法、例えば、相当するアミノ酸を、o-クロロベンゼンとトルエンの混合溶媒中、アミノアルコール塩酸塩の存在下に、塩化水素ガスを吹き込み、アミノ酸のアミノアルキルエステル塩酸塩とし、ついで、これを中和する方法等により得られる。一般式(1)で表される天然アミノ酸アミノアルキルエステルとしては下記の化合物が挙げられるが、これらの例示化合物に限られるものではない。

【0012】例示化合物番号

1. L-リジンアミノメチルエステル

4

2. L-リジンアミノエチルエステル  
3. L-リジンアミノ-n-プロピルエステル  
4. L-リジンアミノイソプロピルエステル  
5. L-リジンアミノ-n-ブチルエステル  
6. L-リジンアミノ-sec-ブチルエステル  
7. L-リジンアミノ-tert-ブチルエステル  
8. L-アルギニンアミノメチルエステル  
9. L-アルギニンアミノエチルエステル

10. L-アルギニンアミノ-n-プロピルエステル

11. L-アルギニンアミノイソプロピルエステル

12. L-アルギニンアミノ-n-ブチルエステル

13. L-アルギニンアミノ-sec-ブチルエステル

14. L-アルギニンアミノ-tert-ブチルエステル

【0013】15. L-グルタミン酸ジアミノメチルエステル

16. L-グルタミン酸ジアミノエチルエステル

17. L-グルタミン酸ジアミノ-n-プロピルエステル

18. L-グルタミン酸ジアミノイソプロピルエステル

19. L-グルタミン酸ジアミノ-n-ブチルエステル

20. L-グルタミン酸ジアミノ-sec-ブチルエステル

21. L-グルタミン酸ジアミノ-tert-ブチルエステル

22. L-グルタミンアミノメチルエステル

23. L-グルタミンアミノエチルエステル

24. L-グルタミンアミノ-n-プロピルエステル

25. L-グルタミンアミノイソプロピルエステル

26. L-グルタミンアミノ-n-ブチルエステル

27. L-グルタミンアミノ-sec-ブチルエステル

28. L-グルタミンアミノ-tert-ブチルエステル

29. グリシンアミノメチルエステル

30. グリシンアミノエチルエステル

31. グリシンアミノ-n-プロピルエステル

32. グリシンアミノイソプロピルエステル

33. グリシンアミノ-n-ブチルエステル

34. グリシンアミノ-sec-ブチルエステル

35. グリシンアミノ-tert-ブチルエステル

【0014】36. L-アラニンアミノメチルエステル

37. L-アラニンアミノエチルエステル

38. L-アラニンアミノ-n-プロピルエステル

39. L-アラニンアミノイソプロピルエステル

40. L-アラニンアミノ-n-ブチルエステル

41. L-アラニンアミノ-sec-ブチルエステル

42. L-アラニンアミノ-tert-ブチルエステル

43. L-アスパラギン酸ジアミノメチルエステル

44. L-アスパラギン酸ジアミノエチルエステル

45. L-アスパラギン酸ジアミノ-n-プロピルエス

テル  
 46. L-アスパラギン酸ジアミノイソプロピルエステル  
 47. L-アスパラギン酸ジアミノ-n-ブチルエステル  
 48. L-アスパラギン酸ジアミノ-sec-ブチルエステル  
 49. L-アスパラギン酸ジアミノ-tert-ブチルエステル  
 50. L-アスパラギンアミノメチルエステル  
 51. L-アスパラギンアミノエチルエステル  
 52. L-アスパラギンアミノ-n-プロピルエステル  
 53. L-アスパラギンアミノイソプロピルエステル  
 54. L-アスパラギンアミノ-n-ブチルエステル  
 55. L-アスパラギンアミノ-sec-ブチルエステル  
 56. L-アスパラギンアミノ-tert-ブチルエステル  
 【0015】57. L-ロイシンアミノメチルエステル  
 58. L-ロイシンアミノエチルエステル  
 59. L-ロイシンアミノ-n-プロピルエステル  
 60. L-ロイシンアミノイソプロピルエステル  
 61. L-ロイシンアミノ-n-ブチルエステル  
 62. L-ロイシンアミノ-sec-ブチルエステル  
 63. L-ロイシンアミノ-tert-ブチルエステル  
 64. L-プロリンアミノメチルエステル  
 65. L-プロリンアミノエチルエステル  
 66. L-プロリンアミノ-n-プロピルエステル  
 67. L-プロリンアミノイソプロピルエステル  
 68. L-プロリンアミノ-n-ブチルエステル  
 69. L-プロリンアミノ-sec-ブチルエステル  
 70. L-プロリンアミノ-tert-ブチルエステル  
 71. L-セリンアミノメチルエステル  
 72. L-セリンアミノエチルエステル  
 73. L-セリンアミノ-n-プロピルエステル  
 74. L-セリンアミノイソプロピルエステル  
 75. L-セリンアミノ-n-ブチルエステル  
 76. L-セリンアミノ-sec-ブチルエステル  
 77. L-セリンアミノ-tert-ブチルエステル  
 【0016】78. L-バリンアミノメチルエステル  
 79. L-バリンアミノエチルエステル  
 80. L-バリンアミノ-n-プロピルエステル  
 81. L-バリンアミノイソプロピルエステル  
 82. L-バリンアミノ-n-ブチルエステル  
 83. L-バリンアミノ-sec-ブチルエステル  
 84. L-バリンアミノ-tert-ブチルエステル  
 85. L-イソロイシンアミノメチルエステル  
 86. L-イソロイシンアミノエチルエステル  
 87. L-イソロイシンアミノ-n-プロピルエステル  
 88. L-イソロイシンアミノイソプロピルエステル

89. L-イソロイシンアミノ-n-ブチルエステル  
 90. L-イソロイシンアミノ-sec-ブチルエステル  
 91. L-イソロイシンアミノ-tert-ブチルエステル  
 92. L-トレオニンアミノメチルエステル  
 93. L-トレオニンアミノエチルエステル  
 94. L-トレオニンアミノ-n-プロピルエステル  
 95. L-トレオニンアミノイソプロピルエステル  
 96. L-トレオニンアミノ-n-ブチルエステル  
 97. L-トレオニンアミノ-sec-ブチルエステル  
 98. L-トレオニンアミノ-tert-ブチルエステル  
 【0017】99. L-システインアミノメチルエステル  
 100. L-システインアミノエチルエステル  
 101. L-システインアミノ-n-プロピルエステル  
 102. L-システインアミノイソプロピルエステル  
 103. L-システインアミノ-n-ブチルエステル  
 104. L-システインアミノ-sec-ブチルエステル  
 105. L-システインアミノ-tert-ブチルエステル  
 106. L-メチオニンアミノメチルエステル  
 107. L-メチオニンアミノエチルエステル  
 108. L-メチオニンアミノ-n-プロピルエステル  
 109. L-メチオニンアミノイソプロピルエステル  
 110. L-メチオニンアミノ-n-ブチルエステル  
 111. L-メチオニンアミノ-sec-ブチルエステル  
 112. L-メチオニンアミノ-tert-ブチルエステル  
 113. L-フェニルアラニンアミノメチルエステル  
 114. L-フェニルアラニンアミノエチルエステル  
 115. L-フェニルアラニンアミノ-n-プロピルエステル  
 116. L-フェニルアラニンアミノイソプロピルエステル  
 117. L-フェニルアラニンアミノ-n-ブチルエステル  
 118. L-フェニルアラニンアミノ-sec-ブチルエステル  
 119. L-フェニルアラニンアミノ-tert-ブチルエステル  
 【0018】120. L-チロシンアミノメチルエステル  
 121. L-チロシンアミノエチルエステル  
 122. L-チロシンアミノ-n-プロピルエステル  
 123. L-チロシンアミノイソプロピルエステル  
 124. L-チロシンアミノ-n-ブチルエステル

7

125. L-チロシニアミノ-sec-ブチルエステル  
 126. L-チロシニアミノ-tert-ブチルエステル  
 127. L-トリプトファンアミノメチルエステル  
 128. L-トリプトファンアミノエチルエステル  
 129. L-トリプトファンアミノ-n-プロピルエステル  
 130. L-トリプトファンアミノイソプロピルエステル  
 131. L-トリプトファンアミノ-n-ブチルエステル 10  
 132. L-トリプトファンアミノ-sec-ブチルエステル  
 133. L-トリプトファンアミノ-tert-ブチルエステル  
 134. L-ヒスチジンアミノメチルエステル  
 135. L-ヒスチジンアミノエチルエステル  
 136. L-ヒスチジンアミノ-n-プロピルエステル  
 137. L-ヒスチジンアミノイソプロピルエステル  
 138. L-ヒスチジンアミノ-n-ブチルエステル 20  
 139. L-ヒスチジンアミノ-sec-ブチルエステル  
 140. L-ヒスチジンアミノ-tert-ブチルエステル  
 等が挙げられる。

【0019】これらの多種の天然アミノ酸誘導体の中でも、好ましくは、L-リジンアミノメチルエステル、L-リジンアミノエチルエステル、L-リジンアミノ-n-プロピルエステル、L-リジンアミノイソプロピルエステル、L-リジンアミノ-n-ブチルエステル、L-リジンアミノ-sec-ブチルエステル、L-リジンアミノ-tert-ブチルエステル、L-アルギニンアミノメチルエステル、L-アルギニンアミノエチルエステル、L-グルタミン酸ジアミノメチルエステル、L-グルタミン酸ジアミノエチルエステル、L-アスパラギン酸ジアミノメチルエステル、L-アスパラギン酸ジアミノエチルエステル、より好ましくは、L-リジンアミノメチルエステル、L-リジンアミノエチルエステル、L-リジンアミノ-n-プロピルエステル、L-リジンアミノイソプロピルエステル、L-アルギニンアミノエチルエステル、L-グルタミン酸ジアミノエチルエステル、L-アスパラギン酸ジアミノエチルエステル、さらに好ましくは、L-リジンアミノメチルエステル、L-リジンアミノエチルエステル、L-リジンアミノ-n-プロピルエステル、L-リジンアミノイソプロピルエステル、特に好ましくは、L-リジンアミノエチルエステルである。これらは単独で、あるいは任意に組み合わせ用いられる。

【0020】本発明に用いられる天然アミノ酸アミノアルキルエステルと反応して、皮膜を形成する多価イソシ 50

8

アネートとは、2個以上のイソシアネート基を有する化合物であり、公知のものが使用できる。具体例としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、トリレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、トリレンジイソシアネートのピウレット体、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、ジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ジフェニルメタンジイソシアネートのピウレット体、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネートのカルボジイミド変性体、キシリレン-1, 4-ジイソシアネートのイソシアヌレート体、キシリレン-1, 4-ジイソシアネートのピウレット体、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネートのカルボジイミド変性体、キシリレン-1, 3-ジイソシアネートのイソシアヌレート体、キシリレン-1, 3-ジイソシアネートのピウレット体、ジアニシジンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、ジアニシジンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ジアニシジンジイソシアネートのピウレット体、トリデンジイソシアネート、トリデンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、トリデンジイソシアネートのイソシアヌレート体、トリデンジイソシアネートのピウレット体、

【0021】エチレン-1, 2-ジイソシアネート、プロピレン-1, 3-ジイソシアネート、ブチレン-1, 4-ジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット体、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トランスビニレンジイソシアネート、N, N'-(4, 4'-ジメチル-3, 3'-ジフェニルジイソシアネート)ウレジオン、4, 4', 4"-トリメチル-3, 3', 3"-トリイソシアネート-2, 4, 6-トリフェニルシアヌレート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジンジイソシアネート-β-イソシアネートエチルエステル、リジンジイソシアネート-β-イソシアネートプロピルエステル、リジンジイソシアネート-γ-イソシアネートプロピルエステル、フェニレンジイソシアネート、3-(2'-イソシアネートシクロヘキシル)プロピルイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネ

9

ート、イソプロピリデンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、ビス(ジイソシアネートトリル)フェニルメタン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ピトリレンジイソシアネート、

【0022】2, 5(6)-ジ(イソシアネートメチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5(6)-ジ(イソシアネートエチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘ  
10 プタン、2, 5(6)-ジ(イソシアネートメチル)ピシクロ[2, 2, 2]オクタン、2, 5(6)-ジ(イソシアネートエチル)ピシクロ[2, 2, 2]オク  
タン、2-イソシアネートメチル-5(6)-イソシアネートエチルピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2-イソ  
シアネートメチル-5(6)-イソシアネートプロピル  
ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2-イソシアネート  
メチル-5(6)-イソシアネートペンチルピシクロ  
[2, 2, 1]ヘプタン、2-イソシアネートエチル-  
5(6)-イソシアネートプロピルピシクロ[2, 2,  
1]ヘプタン、2-イソシアネートエチル-5(6)-  
20 イソシアネートペンチルピシクロ[2, 2, 1]ヘプ  
タン、2-イソシアネートメチル-5(6)-イソシア  
ネートエチルピシクロ[2, 2, 2]オクタン、2-イ  
ソシアネートメチル-5(6)-イソシアネートプロ  
ピルピシクロ[2, 2, 2]オクタン、2-イソシア  
ネートメチル-5(6)-イソシアネートブチル  
ピシクロ[2, 2, 2]オクタン、2-イソシアネ  
ートメチル-5(6)-イソシアネートペンチル  
ピシクロ[2, 2, 2]オクタン、2-イソシアネ  
ートエチル-5(6)-イソシアネートブチル  
ピシクロ[2, 2, 2]オクタン、2-イソ  
シアネートエチル-5(6)-イソシアネートペン  
チルピシクロ[2, 2, 2]オクタン、

【0023】3(4), 8(9)-ジ(イソシアネート  
メチル)トリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2.6</sup>]デカン、3  
(4), 8(9)-ジ(イソシアネートエチル)トリシ  
クロ[5, 2, 1, 0<sup>2.6</sup>]デカン、3(4)-イソシ  
アネートメチル-8(9)-イソシアネートエチル  
トリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2.6</sup>]デカン、3(4)-イ  
ソシアネートメチル-8(9)-イソシアネート  
20 プロピルトリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2.6</sup>]デカン、  
3(4)-イソシアネートメチル-8(9)-イソシア  
ネートブチルトリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2.6</sup>]デ  
カン、3(4)-イソシアネートメチル-8(9)-  
イソシアネートペンチルトリシクロ[5, 2, 1,  
0<sup>2.6</sup>]デカン、3(4)-イソシアネートエチル-  
8(9)-イソシアネートプロピルトリシクロ[5,  
2, 1, 0<sup>2.6</sup>]デカン、3(4)-イソシアネート  
エチル-8(9)-イソシアネートブチルトリシ  
クロ[5, 2, 1, 0<sup>2.6</sup>]デカン、3(4)-イソシ  
アネートメチル-8(9)-イソシアネートペン  
チルトリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2.6</sup>]デ

10

カン、3(4)-イソシアネートエチル-8(9)-イ  
ソシアネートペンチルトリシクロ[5, 2, 1,  
0<sup>2.6</sup>]デカン、等が挙げられる。

【0024】これら多価イソシアネートの中でも、好ま  
しくは2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-  
トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタン  
ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートの  
カルボジイミド変性体、キシリレン-1, 4-ジイソシ  
アネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、ジ  
アニシジンジイソシアネート、トリデンジイソシアネ  
ート、エチレン-1, 2-ジイソシアネート、プロピレン  
-1, 3-ジイソシアネート、ブチレン-1, 4-ジイ  
ソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキ  
サメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシ  
アネートのピウレット体、ヘプタメチレンジイソシア  
ネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレン  
ジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネ  
ート、トリフェニルメタントリイソシアネート、4, 4',  
4''-トリメチル-3, 3', 3''-トリイソシアネート-  
2, 4, 6-トリフェニルシアヌレート、2, 6-ジイ  
ソシアネートメチルカプロエート、イソホロンジイソシ  
アネート、リジンジイソシアネート、リジンジイソシア  
ネート-β-イソシアネートエチルエステル、リジンジ  
イソシアネート-β-イソシアネートプロピルエステ  
ル、リジンジイソシアネート-γ-イソシアネートプロ  
ピルエステル、フェニレンジイソシアネート、ジシクロ  
ヘキシルメタンジイソシアネート、3-(2'-イソシア  
ネートシクロヘキシル)プロピルイソシアネート、3-  
イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロ  
ヘキシルイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメ  
タンジイソシアネート、イソプロピリデンビス(シクロ  
ヘキシルイソシアネート)、ビス(ジイソシアネートトリ  
ル)フェニルメタン、2, 2, 4-トリメチルヘキサ  
メチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘ  
キサメチレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジ  
イソシアネート、ピトリレンジイソシアネート、2, 5  
(6)-ジ(イソシアネートメチル)ピシクロ[2,  
2, 1]ヘプタン、2, 5(6)-ジ(イソシアネート  
エチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、

【0025】より好ましくは、2, 4-トリレンジイ  
ソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4,  
4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメ  
タンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、キシリ  
レン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-  
ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネ  
ート、ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット体、  
1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメ  
タントリイソシアネート、4, 4', 4''-トリメチル-  
3, 3', 3''-トリイソシアネート-2, 4, 6-トリフ  
ェニルシアヌレート、イソホロンジイソシアネート、リ

ジンジイソシアネート、リジンジイソシアネート-β-イソシアネートエチルエステル、リジンジイソシアネート-β-イソシアネートプロピルエステル、リジンジイソシアネート-γ-イソシアネートプロピルエステル、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、2, 5 (6)-ジ (イソシアネートメチル) ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、

【0026】さらに好ましくは、ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット体、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジンジイソシアネート-β-イソシアネートエチルエステル、2, 5 (6)-ジ (イソシアネートメチル) ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、特に好ましくは、ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット体、2, 5 (6)-ジ (イソシアネートメチル) ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタンである。これらは単独で、あるいは任意に組み合わせて用いられる。

【0027】本発明のマイクロカプセルは、多価イソシアネートを含む疎水性芯物質を水相中で乳化させた後、一般式(1)で表される天然アミノ酸アミノアルキルエステルを添加し、液滴界面で樹脂を合成させてマイクロカプセルの壁材とすることによって製造される。これらの天然アミノ酸アミノアルキルエステルの使用量は、該天然アミノ酸アミノアルキルエステルに含有されるNH<sub>2</sub>基当量が、多価イソシアネートに含有されるNCO基当量に対して、好ましくは、約0.2~1.2倍当量、より好ましくは、約0.4~1.0倍当量となる量である。また、疎水性芯物質に対する、天然アミノ酸アミノアルキルエステルと多価イソシアネートとの反応による樹脂の使用量は、マイクロカプセルの用途により異なるが、疎水性芯物質100重量部に対して、0.5~100重量部、好ましくは1~50重量部である。

【0028】本発明のマイクロカプセルの界面重合法による製造例としては、例えば、感圧複写紙のマイクロカプセルの製造が挙げられる。この場合の製造方法は次の通りである。まず、部分水素化ターフェニル、塩素化パラフィン、ジアリールアルカン、アルキル化ナフタレン、アルキル化ビフェニル等の疎水性液体に、フタリド誘導体、フルオラン誘導体、アザフタリド誘導体、トリフェニルメタン誘導体、フェノチアジン誘導体、インドリルフタリド誘導体、リュウコオーラミン誘導体、スピ

ロピラン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、ベンゾキサジン系化合物等のロイコ色素を溶解し、さらに、該ポリイソシアネートを溶解して、内部相を調製する。

【0029】次いで、この内部相を、ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、リグニンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸-アクリロニトリル-アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリアクリル酸、アクリルアミド-アクリル酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等の保護コロイド剤を溶解した水相中に加え、ホモミキサー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、ワーリングブレンダー、フロージェットミキサー、インラインミル等の乳化機により、平均粒径2~10μmの微粒子の乳化液を製造する。次に、この乳化液に、水相に溶解した天然アミノ酸アミノアルキルエステルを添加して、温度50~80℃で、2~3時間保持することにより、マイクロカプセル液が得られる。

【0030】本発明の多価イソシアネートと一般式(1)で表される天然アミノ酸アミノアルキルエステルとの反応により得られる樹脂を壁材として用いるマイクロカプセルは、感圧複写紙以外にも、ロイコ色素、フェノール性水酸基を有する化合物、アルコール類を同一のマイクロカプセルに内包した示温材料、香料、殺虫剤、殺菌剤、農薬、防カビ剤、潤滑剤、液晶、硬化剤、ワックス等のマイクロカプセルとしても使用可能である。本発明の多価イソシアネートと天然アミノ酸アミノアルキルエステルの反応により合成樹脂膜を形成させてなるマイクロカプセルは、耐熱性、耐溶剤性に優れたマイクロカプセルである。また、本発明のマイクロカプセルの製造方法は、マイクロカプセル製造時に刺激臭の発生がなく、極めて安全な製造方法である。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

実施例1

色素としてクリスタルバイオレットラクトン(CVL) 3.0gを溶解したフェニルキシリルエタン(日本石油化学(株) [SAS-296]) 100gに、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)のカルボジイミド変性体(三井東圧化学(株)「コスモネートLK」、NCO基含有率28.4wt%) 15g(NCO 0.10当量)を溶解した。この内部相を、ポリビニルアルコール((株)クラレ「PVA-217») 5.0gを溶解した水110gに加え、ホモミキサー((株)特殊機化

製)により、回転数5000rpmで混合乳化させ、5分後に平均粒子径6 $\mu$ mのエマルジョンを得た。攪拌下に、L-リジンアミノエチルエステル7.6g(NH<sub>2</sub> 0.10当量)を、水15.6gに溶解した水溶液を少量づつ滴下した。滴下終了後、30分間室温で攪拌した後、反応系を70℃に昇温して2時間反応させ、ついで冷却して、マイクロカプセル化を終え、マイクロカプセルエマルジョンを製造した。

【0032】得られたマイクロカプセルエマルジョンについて、下記の性能試験方法に従って、評価を行った。性能評価試験結果を表1(表1)に示した。

(1) 上用紙の作製：50重量%のマイクロカプセル液100gに、平均粒子径15~20の小麦粉でんぷん20g、50重量%のスチレンブタジエンラテックス6gを加え、混合マイクロカプセル塗液を調製した。40g/m<sup>2</sup>の上質紙上に、カプセル塗液を乾燥塗布量が5g/m<sup>2</sup>になるようにメイヤーバーを用いて塗布し、105℃で30秒乾燥して感圧複写紙用上用紙を作製した。

(2) 発色性能試験：(1)で作製した上用紙の塗工面と、下用紙(三菱製紙N-40)の塗工面とを合わせて、温度20℃で、線圧50kg/cmのカレンダーを通過させ、発色させる。発色24時間後の反射率をΣ80色差計で測定し、Y値で表示する。

【0033】(3) マイクロカプセルの耐熱性試験：

(1)で作製した上用紙の塗工面と、下用紙(三菱製紙N-40)の塗工面を合わせ、両面をガラス面で挟み、0.5Kg/cm<sup>2</sup>の荷重を乗せ、140℃の乾燥器に3時間保存した。試験後、下用紙の反射率をΣ80色差計で測定し、Y値で表示する。Y値が大きいほど耐熱性が良いことを示す。

(4) マイクロカプセルの耐溶剤性試験(イソプロピルアルコール、IPA)：(1)で作製した上用紙を、イソプロピルアルコールに30分間浸した後、乾燥し、その塗工面と、下用紙(三菱製紙N-40)の塗工面とを合わせ、温度20℃で、線圧50kg/cmのカレンダーを通過させて発色させる。発色24時間後の反射率をΣ80色差計で測定し、Y値で表示する。(2)の発色濃度との差が小さいほど耐溶剤性が良いことを示す。

(5) マイクロカプセルの耐溶剤性試験(エチルアルコール、EtOH)：(1)で作製した上用紙を、エチルアルコールに5分間浸した後、乾燥し、その塗工面と、下用紙(三菱製紙N-40)の塗工面とを合わせ、温度20℃で、線圧50kg/cmのカレンダーを通過させて発色させる。発色24時間後の反射率をΣ80色差計で測定し、Y値で表示する。(2)の発色濃度との差が小さいほど耐溶剤性が良いことを示す。

#### 【0034】実施例2

実施例1のL-リジンアミノエチルエステルの代わりに、L-アルギニンアミノエチルエステル4.44g(NH<sub>2</sub> 0.06当量)を用いた以外は、実施例1と同

様に、マイクロカプセルエマルジョンを製造し、実施例1と同様に性能評価試験を行った。性能評価試験結果を表1に示した。

#### 実施例3

実施例1のL-リジンアミノエチルエステルの代わりに、L-アスパラギン酸ジアミノプロピルエステル3.36g(NH<sub>2</sub> 0.04当量)を用いた以外は、実施例1と同様に、マイクロカプセルエマルジョンを製造し、実施例1と同様に性能評価試験を行った。性能評価試験結果を表1に示した。

#### 【0035】実施例4

実施例1のL-リジンアミノエチルエステルの代わりに、L-グルタミン酸ジアミノメチルエステル5.6g(NH<sub>2</sub> 0.08当量)を用いた以外は、実施例1と同様に、マイクロカプセルエマルジョンを製造し、実施例1と同様に性能評価試験を行った。性能評価試験結果を表1に示した。

#### 実施例5

実施例1のフェニルキシリルエタン(日本石油化学(株)「SAS-296」)の代わりに、ジイソプロピルナフタレン(呉羽化学(株)「KMC-113」)を用いた以外は、実施例1と同様に、マイクロカプセルエマルジョンを製造し、実施例1と同様に性能評価試験を行った。性能評価試験結果を表1に示した。

#### 【0036】実施例6

実施例1のホモキサナーの代わりに、ホモディスプレイ(株)特殊機化製)を用い、回転数7400rpmで15分間、混合乳化した以外は、実施例1と同様に、マイクロカプセルエマルジョンを製造し、実施例1と同様に性能評価試験を行った。性能評価試験結果を表1に示した。

#### 実施例7

実施例1のジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)のカルボジイミド変性体(三井東圧化学(株)「コスモネートLK」)15gの代わりに、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)のカルボジイミド変性体(三井東圧化学(株)「コスモネートLK」)10g(NCO 0.076当量)とヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット体(三井東圧化学(株)「オレスターNP1100」、NCO基含有率23.0%)9.0g(NCO 0.050当量)を用いた以外は、実施例1と同様に、マイクロカプセルエマルジョンを製造し、実施例1と同様に性能評価試験を行った。性能評価試験結果を表1に示した。

#### 【0037】実施例8

実施例1のジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)のカルボジイミド変性体(三井東圧化学(株)「コスモネートLK」)の代わりに、キシリレンジイソシアネート19.2g(NCO 0.20当量)を用いた以外は、実施例1と同様に、マイクロカプセルエマルジ



ョンを製造し、性能評価試験を行った。性能評価試験結果を表1に示した。

#### 【0038】実施例9

実施例1のジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)のカルボジイミド変性体(三井東圧化学(株)「コスモネートLK」)の代わりに、2, 5(6)-ジ(イソシアナートメチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン14.9g(NCO0.146当量)を用いた以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセルエマルジョンを製造し、実施例1と同様に性能評価試験を行った。性能評価試験結果を表1に示した。

#### 【0039】実施例10

実施例1のジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)のカルボジイミド変性体(三井東圧化学(株)「コスモネートLK」)の代わりに、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)のカルボジイミド変性体(三井東圧化学(株)「コスモネートLL」、NCO基含有率29.0%)10g(NCO0.07当量)とジシクロヘキシルメタンジイソシアネート4.3g(NCO0.03当量)を用いた以外は、実施例1と同様にして、マ\*20

\*イクロカプセルエマルジョンを製造し、実施例1と同様に性能評価試験を行った。性能評価試験結果を表1に示した。

#### 【0040】比較例1

実施例1のL-リジンアミノエチルエステルの代わりに、エチレンジアミン3.1g(NH<sub>2</sub>0.10当量)を用いた以外は、実施例1と同様にして、マイクロカプセルエマルジョンを製造し、実施例1と同様に性能評価試験を行った。性能評価試験結果を表1に示した。この場合、エチレンジアミンの仕込時に、強い刺激臭がした。

#### 比較例2

実施例1のL-リジンアミノエチルエステルの代わりに、ヘキサメチレンジアミン5.9g(NH<sub>2</sub>0.10当量)を用いた以外は、実施例1と同様にして、マイクロカプセルエマルジョンを製造し、実施例1と同様に性能評価試験を行った。性能評価試験結果を表1に示した。

#### 【0041】

【表1】

表1 マイクロカプセルの性能評価

	発色性能 到達濃度 反射率Y	耐溶剤性 Y		耐熱性 Y	カプセル 製造時の 刺激臭
		I PA	E t OH		
実施例1	37.9	38.7	49.8	82.8	なし
実施例2	40.1	41.0	52.3	81.6	なし
実施例3	39.1	41.5	51.8	81.3	なし
実施例4	39.9	41.8	52.1	80.5	なし
実施例5	38.2	40.1	51.6	82.4	なし
実施例6	38.4	39.2	49.9	82.7	なし
実施例7	37.3	38.0	48.1	83.3	なし
実施例8	39.1	41.8	52.1	80.3	なし
実施例9	38.9	40.8	53.1	81.1	なし
実施例10	38.2	43.8	53.3	82.1	なし
比較例1	39.4	50.3	61.4	76.3	あり
比較例2	36.9	72.6	83.4	68.9	なし

【0042】表1に示すように、本発明のマイクロカプセルを用いて作製された感圧複写紙は、実施例1～実施例10から、判るように、発色像到達濃度と耐溶剤性試験の結果(反射率)の差が、比較例1、2に較べて大変小さく、耐溶剤性に優れていることが判る。同様に、発色像到達濃度と耐熱性試験の結果(反射率)の差が、比較例1、2に較べて大変小さく、耐熱性にも優れていることが判る。また、実施例1～4から、耐溶剤性、耐熱性に関して、使用する天然アミノ酸アミノアルキルエステルの中でも、特に、L-リジンアミノエチルエステル

が好ましいことが判る。実施例1、5、6から、芯物質、乳化機に関係なく、耐溶剤性、耐熱性が優れているマイクロカプセルが得られることが判る。実施例1、7～10から、耐溶剤性、耐熱性に関して、使用する多価イソシアネートの中でも、特に、ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体とヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット体が好ましいことが判る。この様に、比較例1は耐熱性、耐溶剤性試験による性能低下は少ないが、マイクロカプセル製造時に刺

激臭があること、比較例2は刺激臭はないが、性能低下が大きいことに較べて、本発明の方法では、マイクロカプセルの製造時に刺激臭の発生はなく、該マイクロカプセルを用いて作製された感圧複写紙は、これまで界面重合法で製造したマイクロカプセルの欠点である耐溶性、耐熱性において、極めて優れた性能を有するばかりでなく、感圧紙用途では、その他の性能も何等遜色はなかった。

#### 【0043】実施例11

ロイコクリスタルパイオレット2g、ビスフェノールA 2g、ミリスチルアルコール46gを加熱、均一混合して内部相50gを得た。内部相にジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)のカルボジイミド変性体(三井東圧化学(株)「コスモネートLK」)5.5g(NCO0.04当量)を均一に溶解した。これを40℃に保温した5重量%のポリビニルアルコール((株)クラレ「PVA-217」)100g中に入れ、ホモキサーにより混合乳化させ、5分後に平均粒子径8μmのエマルジョンを得た。攪拌下に、L-リジンアミノエチルエステル3.2g(NH<sub>2</sub>0.04当量)を水8gに溶解した水溶液を少量づつ滴下した。滴下終了後、反応系を70℃に昇温して2時間反応させ、ついで冷却して、マイクロカプセル液を得た。該マイクロカプセル液を、上質紙に乾燥塗布量が、8g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾

燥して示温材料シートを得た。この示温材料シートを35℃に加熱したところ、青色から無色に変わり、再び冷却したところ無色から青色に変わった。

#### 【0044】実施例12

ジヘプチルテレフタレート90g、香料としてレモン10gを混合し、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)のカルボジイミド変性体(三井東圧化学(株)「コスモネートLK」)11g(NCO0.07当量)を、均一に溶解し内部相とした。この内部相を用いて、実施例1と同様な方法(NH<sub>2</sub>/NCO当量比=1.0)で、マイクロカプセル液を得た。該マイクロカプセル液を、上質紙に乾燥塗布量が、5g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥して、香料を内包したマイクロカプセルシートを得た。このシートのマイクロカプセルを破壊すると強いレモン臭がした。

#### 【0045】

【発明の効果】本発明のマイクロカプセル製造に用いた天然アミノ酸アミノアルキルエステルは、他のアミンに比べて刺激臭がなく、また、このマイクロカプセルを用いて作製した感圧複写紙は、発色濃度の低下がなく、耐溶性、耐熱性に対して極めて優れた性能を示す。また、本発明のマイクロカプセルを用いて作製した示温材料シート、香料内包マイクロカプセルシートは、芯物質の漏れ出しがなく、実用的なマイクロカプセルである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 1 M 5/18

1 1 2

(72)発明者 長谷川 清春

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内